



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/00 | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37561 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01959 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 1996 (09.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 18 392.4 19. Mai 1995 (19.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Dietmar [DE/DE]; Pommernweg 12 a, D-48317 Drensteinfurt (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D-48159 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> |
| (54) Title: AQUEOUS POWDER COATING DISPERSION (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PULVERLACK-DISPERSION (57) Abstract The present invention concerns an aqueous powder coating dispersion consisting of a solid powder component A and an aqueous component B. Component A is a powder coating containing (a) at least one epoxy-containing binder including a quantity (30-45 %, preferably 30-35 %) of glycidyl-containing monomers, optionally containing vinyl-aromatic compounds, preferably styrene; (b) at least one cross-linking agent, preferably straight-chain aliphatic dicarboxylic acids and/or carboxy-functional polyesters; and (c) optionally, catalysts, auxiliary agents, powder-coating typical additives such as de-gassing agents, levelling agents, UV-absorbents, radical capturers and antioxidants. Component (B) is an aqueous dispersion containing (a) at least one non-ionic thickening agent; and (b) optionally, catalysts, auxiliary agents, antifoaming agents, dispersants, wetting agents, preferably carboxy-functional dispersants, antioxidants, UV-absorbents, radical capturers, biocides, small quantities of solvents and/or water retaining agents. Also object of the invention is a process for producing the powder coating dispersion and the use of the dispersion for motor vehicle bodies. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Pulverlackdispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wässrigen Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverlack ist, enthaltend a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol, b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien, und Komponente B eine wässrige Dispersion ist, enthaltend a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösungsmittel und/oder Wasserrückhaltemittel. Ferner ist Gegenstand der Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der Pulverlackdispersion sowie deren Anwendung für Automobilkarosserien. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Wäßrige Pulverlack-Dispersion

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet.

10 Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.

15 Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere sind zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich. Auf der anderen Seite bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine
20 andere Applikationstechnologie. Die für Flüssiglacke ausgelegten Anlagen können daher hierfür nicht verwendet werden. Daher ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen.

25 Aus der US-Patentschrift 4268542 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei dieser Klarlack-Slurry auf Basis von Acrylatharzen werden ionische Verdicker
30 verwendet. Ferner weisen diese in einem der Beispiele einen Gehalt von 0,5 bis 30 % an glycidylhaltigen Monomeren auf. Zudem muß mit hohen Einbrenntemperaturen (über 160° C) gearbeitet werden.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine wäßrige
35 Pulverlack-Dispersion zur Verfügung zu stellen, die sich mit der bisherigen

Flüssiglacktechnologie auf Automobilkarosserien auftragen läßt und insbesondere bereits bei Temperaturen von 130°C einbrennbar ist.

- Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die wäßrige Pulverlackdispersion
- 5 herstellbar ist, indem eine wäßrige Dispersion eines Pulverlacks mit einer Glastemperatur von 20 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70 °C, einer Viskosität von 10 bis 1000 mPas, vorzugsweise 50 bis 300 mPas, bei einer Schergeschwindigkeit von 500 s⁻¹ und einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 40 %, einem Mahlprozeß unter Einhaltung einer
- 10 Temperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise 5 bis 35 °C, unterworfen wird. Der spezifische Energieantrag während des Mahlprozesses beträgt vorzugsweise 20 bis 500 Wh/kg, insbesondere 50 bis 250 Wh/kg.

- Erfindungsgemäß kommt eine wäßrige Pulverlackdispersion zum Einsatz, die
- 15 aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B besteht, wobei

Komponente A. ein Pulverlack ist enthaltend

- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem
- 20 Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und
- c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie
- 25 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

und

- 30 Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
- a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und
- b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel,

Antioxydantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

Derart zusammengesetzte Dispersionen finden insbesondere für Pulverlacke
5 Verwendung.

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverlack, der zur Herstellung der Dispersion verwendet wird, sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem
10 ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z.B. bekannt aus EP-
15 A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20
20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten sind, Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid,
25 vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

30

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis 20.000,

vorzugsweise von 3.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)). Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch

- 5 Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

- 10 Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Decan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als
- 15 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

20

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine

- 25 Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der epoxidgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise

- 30 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Reißbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

- 5 Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa
- 10 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

- Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid,
- 15 Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

- 20 Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

- 25 Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

- 30 Geeignet sind Verlaufsmittel auf der Basis von Polyacrylaten, Polysiloxanen bzw. Fluorverbindungen.

Einsetzbare Antioxidantien sind Reduktionsmittel wie Hydrazide und Phosphorverbindungen sowie Radikalfänger z.B. 2,6 Di-tert-Buthylphenolderivate.

- 5 Verwendbare UV-Absorber sind bevorzugt Triazine und Benztriphenol.

Als Radikalfänger sind bevorzugt 2,2,6,6 Tetramethylpiperidinderivate einsetzbar.

- 10 Als weiteren Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.
Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- 15 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

- 20 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen

- 25 als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.

- 30 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder

Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

5 Weiterhin kann die Komponente B Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger und Netzmittel enthalten. Im wesentlichen kommen hier die bereits für die Komponente A aufgezählten Stoffe in Betracht.

10 Ferner können der Komponente B Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Biozide, Lösungs- und Neutralisationsmittel zugesetzt sein.

Als Entschäumungsmittel kommen bevorzugt modifizierte Polysiloxane in Betracht.

15 Dispersionshilfsmittel sind z.B. bevorzugt Ammonium bzw. Metallsalze von Polycarboxylaten.

Verwendbare Neutralisationsmittel sind Amine, Ammoniak und Metallhydroxide.

20 Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung
25 vorbereitet.

Aus dem Pulver kann anschließend durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion, bei dem diese Dispersion eines Pulverlacks mit einer Glasktemperatur von 20 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70°C einer Viskosität von 10 bis 1000 mPas, vorzugsweise 50 bis 300 mPas

- bei einer Schergeschwindigkeit von 500 s^{-1} und einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 40 % hergestellt, diese Dispersion unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 60°C , vorzugsweise 5 bis 35°C vermahlen, auf einen pH-Wert von 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5, bis 6,5 eingestellt und filtriert wird.

Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses von 20 bis 500 Wh/kg.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion auf der Basis der beschriebenen Komponente A, die erfindungsgemäß in einer Komponente B dispergiert wird. Letztere besteht aus einer wäßrigen Dispersion wenigstens eines nicht-ionischen Verdickers und ggfs von Katalysatoren, Hilfsstoffen,
- 15 Antischaummitteln, Antioxidantien, Netzmitteln, UV-Absorbem, Radikalfängern, Bioziden, Wasserrückhaltemitteln geringe Mengen Lösemitteln und/oder Dispergierhilfsmitteln, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergierhilfsmitteln.

- Erfindungsgemäß wird nach der Dispergierung der Komponente A in der
- 20 Komponente B vermahlen.

Die erhaltene mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und $25 \mu\text{m}$, vorzugsweise unter $20 \mu\text{m}$. Besonders bevorzugt bei 3 bis $10 \mu\text{m}$.

- 25 Erfindungswesentlich ist, daß während des Mahlprozesses die Dispersion nur geringe Mengen Lösemittel enthält. Es ist daher u.U. erforderlich, die Mahlvorrichtung vor Beginn des Mahlprozesses von Lösemittelresten zu befreien.
- 30 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines carboxylfunktionellen oder nichtionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert.

- 5 Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

- Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb
10 mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

- Die erfindungsgemäße Pulverlackdispersion läßt sich insbesondere in Form eines Klarlacks als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden. Besonders geeignet ist eine solche
15 Klarlackdispersion für Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesters, Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes.

- Die erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können
20 sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Ebenso kommen elektrostatisch unterstützte Hochrotation oder pneumatische Applikation in Betracht.

- Die auf die Basislacksschicht aufgetragenen Pulverklarlackdispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise
25 zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C. Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.

- 30 Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130°C durchgeführt werden. Durchführbar ist das Einbrennen bei 130 bis 180°C, vorzugsweise 135 bis 155°C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 30 bis 50, vorzugsweise 35 bis 45 μm erreicht werden. Klarlacke mit vergleichbarer Qualität konnten bisher nach dem Stand der Technik unter Einsatz von Pulverklarlacken nur durch Auftrag von Schichtdicken von 65 bis 80 μm erreicht werden.

Beispiel für die Produktion eines Pulver-Slurry

Das zur Produktion des Pulver-Slurry verwendete Equipment und die durchgeführte Verfahrensweise sind in den Abbildungen 1 und 2 schematisch dargestellt.

Der Produktionsprozeß läuft wie folgt ab:

1. Einwaage der flüssigen Komponenten

VE-Wasser, Verdicker, Netzmittel, Dispergiermittel werden im Behälter B1 an einem Dissolver vorgelegt. Nach Zugabe des Pulvers zu den Flüssigkeiten wird der Ansatz 20 min dissolvert (Scheibenumfangsgeschwindigkeit 20 m/s)

2. Vorspülen der Rührwerkskugelmühle

Vor Beginn der Naßvermahlung wird die Mühle mit einem Gemisch aus VE-Wasser und der im Produkt enthaltenen Additive solange gespült, bis die Maschine frei von anderen Lösemitteln ist.

3. Naßvermahlung

Der unter 1. beschriebene Produktansatz wird mit Hilfe einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Dazu wird das Produkt mit einer Pumpe der Mühle zugeführt und solange im Kreis über die Mühle gefahren, bis die gewünschte Endqualität ($x_{50} < 4 \mu$, $x_{\text{max}} < 10 \mu$) bei einer eingetragenen spezifischen Energie von ca. 60 Wh/kg erreicht wird. Die maximal erreichte Temperatur ist kleiner als 25 °C.

4. Komplettierung der Pulver-Slurry

Nach der Naßvermahlung wird die Pulver-Slurry komplettiert. Dazu werden noch weitere geringe Mengen an Additiven (Verdicker, Netzmittel, Amin) unter Rühren zugegeben.

5 **5. Filtration**

Die Filtration erfolgt, wie es in Abb. 2 dargestellt ist. Die Pulver-Slurry wird mit Beutelfiltern (PONG 50) anfangs im Kreis filtriert. Anschließend erfolgt die Filtration in einer Passage über denselben Beutelfilter in einen sauberen Behälter. Danach erfolgt die Abfüllung der Slurry.

Patentansprüche

1. Wäßrige Pulverlackdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar ist, indem eine wäßrige Dispersion eines Pulverlacks mit einer
5 Glasterperatur von 20 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70 °C einer Viskosität von 10 bis 1000 mPas vorzugsweise 50 bis 300 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von 500 s⁻¹ und einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 % vorzugsweise 20 bis 40 % einem Mahlprozeß unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 60°C vorzugsweise 5 bis 35 °C unterworfen wird.
10
2. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses zwischen 20 und 500 Wh/kg vorzugsweise 50 bis 250 Wh/kg beträgt.
15
3. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Naßvermahlung und Komplettierung einer Nachdispergierung unterzogen wird.
- 20 4. Wäßrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet daß sie eine Pulverklarlackdispersion ist.
5. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer festen, pulverförmigen
25 Komponente A und einer wäßrigen Komponente B besteht, wobei

Komponente A. ein Pulverlack ist enthaltend
a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren
30 ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und

c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

5 und

Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend

a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

10 b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel.

15 6. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß deren pH-Wert zwischen 4,0 - 7,0, vorzugsweise 5,5 und 6,5 liegt.

20 7. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen im epoxidhaltigen Bindemittel höchstens 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew.% beträgt bezogen auf Komponente Aa).

25 8. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die epoxidfunktionellen Bindemittel epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind, wobei die eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere, vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylester sind.

30 9. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B als nicht-ionischen Verdicker a) mindestens einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker enthält der als Strukturmerkmale:
aa) ein hydrophiles Gerüst und

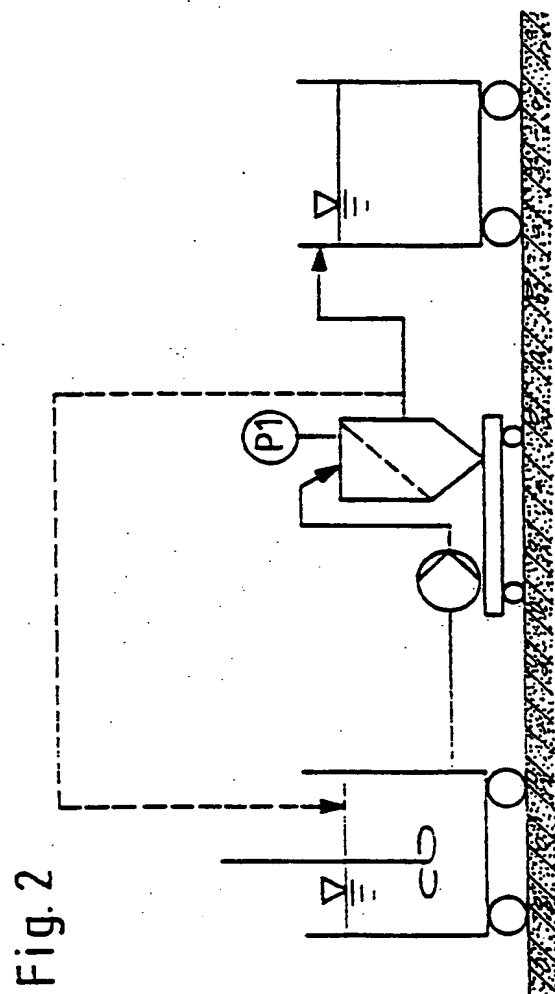
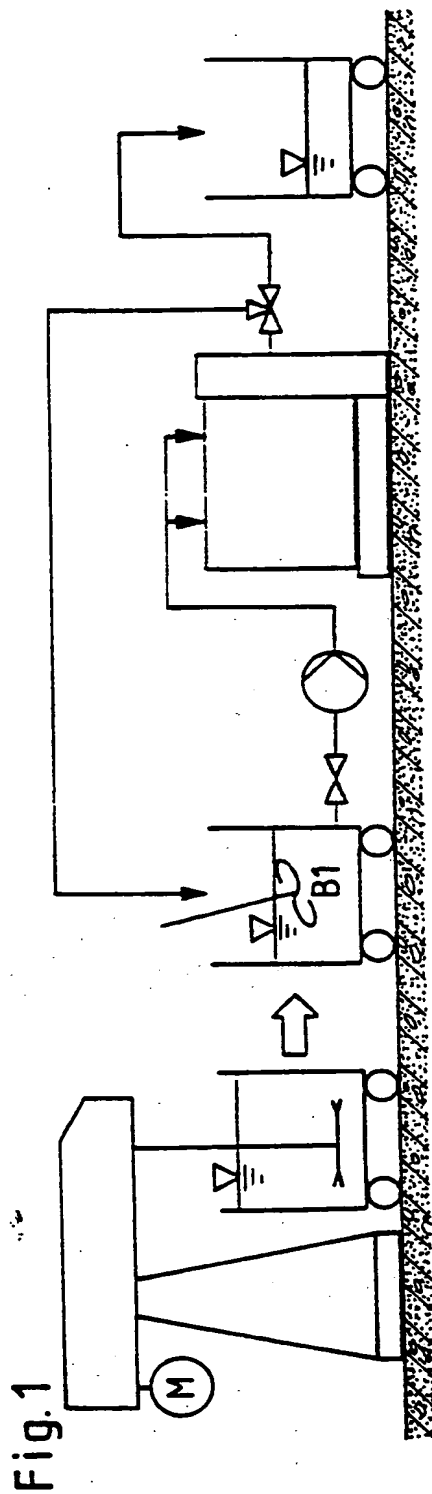
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wässrigen Medium fähig sind, enthält.

- 5 10. Wässrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als
hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten enthält.
11. Wässrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 10,
10 dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als
hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten mit Polyetherbausteinen enthält
12. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 5. - 11,
dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße höchstens 20 µm,
15 vorzugsweise 1 bis 10 µm ist.
13. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 5 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß der Lösemittelgehalt von 0 - 10 % beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion eines Pulverlacks mit einer Glasktemperatur von 20 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70 °C einer Viskosität von 10 bis 1000 mPas, vorzugsweise 50 bis 300 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von 500 s⁻¹ und einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 40 % hergestellt, diese Dispersion unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise 5 bis 35 °C vermahlen , auf einen pH-Wert von 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5, bis 6,5 eingestellt und filtriert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B eine Dispersion hergestellt wird, wobei
- die Komponente A ein Pulverlack ist enthaltend
- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
 - b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und
 - c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und
- die Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
- a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und
 - b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Verlaufhilfsmittel,

Neutralisationsmittel, vorzugsweise Amine, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15,
5 dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlvorrichtung vor Beginn des Mahlprozesses von Lösemittelresten befreit wird.
17. Verwendung der wäßrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche
1 bis 13 zur Beschichtung von lackierten und nicht lackierten
10 Automobilkarosserien aus Metallblech und/oder Kunststoff mittels
elektrostatisch unterstützter Hochrotation oder pneumatischer Applikation.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.